

Partial English Translation of Reference 1

(JP 63-15407)

[claim]

A method for manufacturing a laminated ceramic capacitor, characterized by comprising;

a step of forming a green sheet which comprises at least an organic binder and a plasticizer in a ceramic dielectric material containing a lead compound as a main component,

a step of forming a multi-layer by printing an electrode pattern with a paste composition containing copper oxide as a main component on the green sheet, and laminating desired number of green sheets on which an electrode pattern other than said green sheet has already been formed, or by repeating a step of printing an electrode pattern with the copper oxide paste on said green sheet, a step of newly laminating the green sheet, and then a step of printing an electrode pattern with the copper oxide paste on it,

a step of treating thermally the multilayer at a sufficient temperature so that the organic binder in the multilayer decomposes and releases in the air, and then

a step of reducing and thermally treating the treated multilayer at the temperature between 300°C and 500°C in an atmosphere of a mixture of hydrogen and nitrogen,

a step of sintering the reduced multilayer in a nitrogen atmosphere containing oxygen of 100ppm or less, and

a step of forming an external terminal electrodes.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY

[lines 6-9 of the right lower column of page 1]

The present invention relates to a method for manufacturing chip components, effective for miniaturization and weight reduction, which are surface-mounted on a circuit board, especially among them, a laminated ceramic capacitor often used.

[lines 1-14 of the left lower column of page 3]

This slurry was formed into a layer on an organic film by a doctor-blade method to prepare a green sheet. After the green sheet was dried, a dried green sheet had a thickness of about $40\mu\text{m}$. A continuously operated system was used for forming the layer, drying the green sheet, and punching the dried green sheet with an optional size. A conductive paste was used, which was formed by preparing an inorganic component by adding 20wt% of the same powder as said dielectric material to a copper oxide (with the average particle diameter of $1.0\mu\text{m}$) in order to improve its adhesive strength, adding a vehicle formed by dissolving an organic binder, polybutylmethacrylate (PBMA), into terpineol, and kneading them by a three-role mill so as to become appropriately viscous. This conductive paste was screen-printed on said processed green sheet to form an electrode pattern.

[lines 10-16 of the right upper column of page 4]

According to the manufacturing method of the present invention as described above, a lead compound with extremely excellent dielectric properties and high reliability can be used as a dielectric material, and a laminated ceramic capacitor comprising a copper electrode

THIS PAGE BLANK (USPTO)

with excellent metallizability and high reliability can be obtained by achieving each step of binder-removing, reducing and calcining under such conditions as described above.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-15407

⑬ Int. Cl.

H 01 G 4/30
4/12

識別記号

庁内整理番号

L-6751-5E
7435-5E

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 積層セラミックコンデンサの製造方法

⑯ 特 願 昭61-160001

⑰ 出 願 昭61(1986)7月8日

⑱ 発 明 者 中 谷 誠 一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地

⑳ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

積層セラミックコンデンサの製造方法

2. 特許請求の範囲

鉛化合物を主成分とするセラミック誘電体材料に少なくとも有機バインダ、可塑剤を含む生シートを作製する工程と、前記生シート上に酸化第二銅を主成分とするペースト組成物で電極パターンを印刷し、前記生シートとは別の電極パターン形生済シートを所望の枚数積層して多層化するか、もしくは、前記生シート上に前記酸化第二銅ペーストで電極パターンの印刷の後、新たに生シートを積層し、さらにその上に前記酸化第二銅ペーストで電極パターンを印刷する方法をくり返えし行ない多層化する工程と、前記多層体を空气中で多層体内部の有機バインダが分解・飛散するに十分な温度で熱処理を行う工程と、しかる後水素と窒素の混合ガス雰囲気中で 300～500℃の間の温度で還元熱処理を行う工程と、さらに前記還元済多層体を100ppm以下の酸素を含む窒素雰囲気中で焼

結させる工程と、さらに外部端子電極を成形する工程よりなることを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電子機器の小型軽量化のために有効な、回路基板に面実装するチップ部品、中でも特に多く利用される積層セラミックコンデンサの製造方法に関するものである。

従来の技術

積層セラミックコンデンサの内部電極に用いられる金属材料は主に貴金属が利用されている。それらは、Pt、Pd、Au、Ag、やこれらの合金の形で、用いられる。そして使用する誘電体の焼結温度より融点が高いものを選定して利用される。一般に積層コンデンサに利用される内部電極のコストに占める割合は、非常に高く、低コスト化の要求に対しておのずとその内部電極の低コストなものへの選択という取り組みが中心に行なわれて来た。そして上記したPt、Pd、Au、Ag、の中で最も安価

で高い導電率を有するAg電極の利用のため、新たな誘電体材料の開発が進められた。具体的には、従来利用されてきたBaTiO₃組成物ではその焼成温度が高いため、内部電極にはPdが用いられた。しかしPdは、コスト、比重の面で不利であり上記のAgの利用が望まれるが、Agは融点が960℃と低いため誘電材料の焼成温度をそれ以下にする必要があり、ただちに、Agに置き換えることは困難であった。

そこでPdとAgの二元系合金が全率固溶であることを利用しセラミック誘電体の焼成温度の低下に応じてAgの使用量を増加していく方法がとられた。この方法によりPdの使用量を減少させることができ、合せて、Pdの酸化還元とともにクラックや、デラミネーションの発生に対して役立つものであった。そしてAg 100%を使用出来る誘電体材料も各方面の精力的な活動の結果、多くの開発事例が発表されるに至った。

例えば、内海他：電子通信学会 CPM83~40 (1983)、

グはカーボンの形で残り、誘電性に悪影響を及ぼす。したがって有機バインダの除去と、金属の酸化防止を両立されるために、窒素中に若干の酸素を含ませる必要がある。さらに、熱力学的に示されるカーボンの酸化と、卑金属の還元が両立する雰囲気焼成時の全温度領域で保持しなければならない。そのため、焼成時の雰囲気コントロールが複雑で、量産性に問題がある。第2の問題は、積層コンデンサの作成においてその誘電体材料に使用し得る材料に制限がある点である。なぜなら、卑金属の導体を用いる場合、その焼成が窒素ないし水素を含む窒素中で行うことがあるからで、誘電体材料の中に上記雰囲気で還元されるものが含まれていると、(例えば PbOを含む)

$PbO + \alpha Me \rightarrow Pb + Me \alpha O$ (Me: 別の金属) の反応が起り、金属化したPbを含むコンデンサとなりコンデンサとしての機能が發揮出来なくなる。したがって、導電材料にNiなどの卑金属を用いる場合、誘電材料としては熱力学的に安定で、Niと酸化・還元反応を起こさない材料から選ばなければなら

加藤他：特開昭49-19399号公報などがある。

しかしながらAgは、低コスト、高導電性の反面、マイグレーションが起りやすいため、信頼性に欠ける。そこでマイグレーション抑制のため、不本意ながらPdを含めざるをえないのが現状である。

そこで、近年注目を集めているのが、卑金属材料を用いる方法である。卑金属材料の代表としては、Ni及びCuが主なもので低コストであるばかりでなく、マイグレーション性などの良好であり、今後増々使用が拡大されるであろうと思われる。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、卑金属を用いる方法もいくつかの問題点を有している。それは、第1に焼成の条件が複雑である点である。つまり、Niなどの卑金属は、窒素などの不活性な雰囲気中で焼成しなければ酸化されてしまい電極として作用し得なくなる。一方、コンデンサ材料内部の有機バインダ及び卑金属ペースト内に含まれる有機バインダを分解除去するためには、いくぶんかの酸素が必要である。もしバインダ除去が充分でなければバイン

ない。

問題点を解決するための手段

上記問題点を解決するため本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法において、内部電極としての金属材料にCuを使用することが出来、かつ誘電体材料に鉛化合物を用いることが可能となるように構成するものである。すなわち、内部電極材料の出発原料に酸化銅を用い空気中での熱処理によってバインダを除去する工程、及び還元処理により金属銅にする工程、そして中性雰囲気焼成する工程により得られるものである。そして、各工程条件を詳細に検討することにより、鉛化合物の非還元と酸化銅の還元を両立させることに成功したものである。

作用

本発明は、電極材料の出発原料に酸化銅を用いること、及び製造工程条件を下記のように構成することにより内部電極Cuで、誘電率などの電気特性に富む鉛化合物誘電体材料を用いることを可能にするものである。以下に本発明の作用を詳しく述べ

る。従来より還元工程を含む製造方法では、鉛化合物を含む誘電体材料は使用できないとされてきた。しかしながら発明者は、種々の観点から検討を重ねた結果、製造プロセスの脱バインダ工程、還元工程、焼成工程の各工程条件を、ある条件に設定すれば、鉛化合物の金属鉛への還元を防止するとともに銅への還元を行うことができることを見出した。つまり、前記酸化第二銅で導体パターンを形成したグリーンシート積層体を所定の形に切断し、空気中で脱バインダを行なった後、

400℃～500℃の温度で10%の水素を含む窒素ガス雰囲気中で還元処理を行なった所、酸化第二銅は還元され金属銅となった。還元温度は、250℃以下では銅の還元反応が起こらなかった。また、約600℃以下では、使用する誘電体材料中の鉛化合物が還元されてしまう。そして最後に焼成工程は、窒素などの中性雰囲気で行うことによって金属銅の焼成及び誘電体の焼結が起こるものである。以下にその実施例を示す。

実施例

このスラリーをドクターブレード法で、有機フィルム上に造膜し、グリーンシートとした。乾燥後のグリーンシート厚みは約40μmであった。この時造膜から乾燥、仕様の寸法での打抜きを連続的に行うシステムを使用した。次に導体ペーストは、酸化第二銅粉（平均粒径1.0μm）に接着強度を向上させるため、前記誘電体材料と同一の粉対を20wt%加えたものを無機成分とし、有機バインダであるポリブチルメタアクリレート（PBMA）をタービネオールに溶かしたビヒクルを加え三段ロールにより適度な粘度になるよう混練したものをを用いた。この導体ペーストを前記加工済のグリーンシート上にスクリーン印刷して電極パターンを形成した。同様にして作製した電極形成済グリーンシートを対向電極として構成されるように所望の枚数積層し、熱プレスで80℃-120kg/cm²の圧力で張り合わせた。そして所定の寸法に切断する。これにより、第1図に示すようなグリーンシート積層対が形成される。次にこの未焼成グリーンシートのバインダ除去を行う。本発明に使用したグ

以下に本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法の一実施例について、図面を参照しながら説明する。

まず本発明にかかる誘電体材料は、Pb(Mg, Nb, O₃)をベースとしたTAMセラミックス社製、誘電材料(Y5U153U)を使用した。平均粒径は、1.5μmで誘電体は、Y5U相当のものである。焼成は、950℃-3hrsである。この誘電材料を無機成分として、有機バインダにはブチラール樹脂、可塑剤としてデニブチルフタレート、溶剤としてトルエンとイソプロピルアルコールの混合液(30対70重量比)を次表の通りの組成で混合し、スラリーとした。

(表)

無機成分	100部
ブチラール樹脂	25部
デニブチルフタレート	5部
トルエン/イソプロピルアルコール	40部

リーンシート材料中の有機バインダ及び導体ペースト中の有機バインダは、それぞれブチラール、PBMAである。従って、空気中の熱処理で分解除去を行うためには、約400℃以上の温度でなければならない。従って本実施例では450℃の温度で10℃/hrの昇温スピードで脱バインダを行なった。尚、脱バインダ温度は、バインダが分解する温度以上であれば良いのであるが必要以上に高温で熱処理を行うと酸化第二銅の誘電材料への不必要な拡散が起るため、約600℃以下が望ましい。また脱バインダ温度の決定は、あらかじめ有機バインダの熱分析の結果に基づいて行なわれるもので、バインダ除去工程の後に残存カーボン量の分析を実施し、十分なバインダ除去が行われたことを確認した。本脱バインダ工程の温度プロファイルの概略を第2図に示す。次に、還元工程であるが、120mm²中のアルミナ炉芯管を用いた管状炉内に前記の脱バインダ済の積層体を挿入し、窒素ガスを1.0ℓ/分、水素ガスを0.2ℓ/分の流量で流入させ、還元温度は200℃、300℃、400℃、500℃、

600℃、700℃の各温度で1時間保持し、冷却の後取り出すものである。金属銅への還元は、200℃以外はほぼ起っており、300℃では若干内部が黒く、酸化第二銅の存在を示している。このことから、還元が充分であるとは言えない。また600℃以上の温度では誘電材料が灰色を呈しており、Pbに還元されたことを示している。以上の結果から還元工程は、300～500℃の間が通しており厳密には400～500℃が最適である。この還元工程のプロファイルの一例を第3図に示す。次に焼成工程は還元工程と同じ管状炉を用いて行なった。雰囲気は純窒素で、内部残存酸素量は、O₂濃度計の計測では、1～2ppmであった。また温度プロファイルを第4図に示す。この条件下で前記の還元済の多層体を焼成した。以上のようにして作製された積層セラミックコンデンサに外部端子を取り出すための電極、いわゆる外部電極（金属銅ペースト塗付け）を設けて、コンデンサとしての評価を行なった。その結果、みかけの誘電率が約6000、絶縁抵抗が

$3.5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $\tan \delta$ が2.5%であり、コンデンサとして実用上十分な値を示した。また内部の切断面の観察においてもクラックや・デラミネーションが無いものであった。これは、空气中で脱バインダが充分に行なえるので焼成時に気泡の発生がないからと考えられる。また耐湿性や、マイグレーション性についても同様に実用上十分なものであった。

発明の効果

以上述べたように本発明の製造方法によれば、極めて誘電特性に優れ、信頼性の高い鉛化合物を誘電材料として使用出来るばかりでなく、脱バインダ、還元、焼成の各工程を前記のような構成条件で作製することでメタライズ性に優れた信頼性の高い、銅電極による積層セラミックコンデンサが得られるものである。つまり、鉛化合物を用いた誘電体は一般に、誘電性に優れ、低温で焼成が出来るので、極めて量産に適した誘電材料である。また、本発明の製造方法によって得られる銅メタライズコンデンサは、Cuのもつ導電抵抗の低さ、

マイグレーション性の良さ、低コストの利点を充分に発揮出来るものであり、極めて効果的な発明である。

4. 図面の簡単な説明

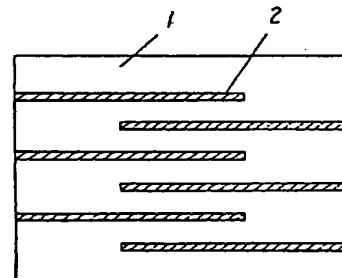
第1図は、本発明の製造方法によって作製されたグリーンシートによる積層セラミックコンデンサを示す構成図、第2図、第3図、第4図はそれぞれ、本発明の製造方法の脱バインダ工程、還元工程、焼成工程の温度プロファイルの一例を示すグラフである。

1……鉛化合物誘電体材料、2……内部電極。

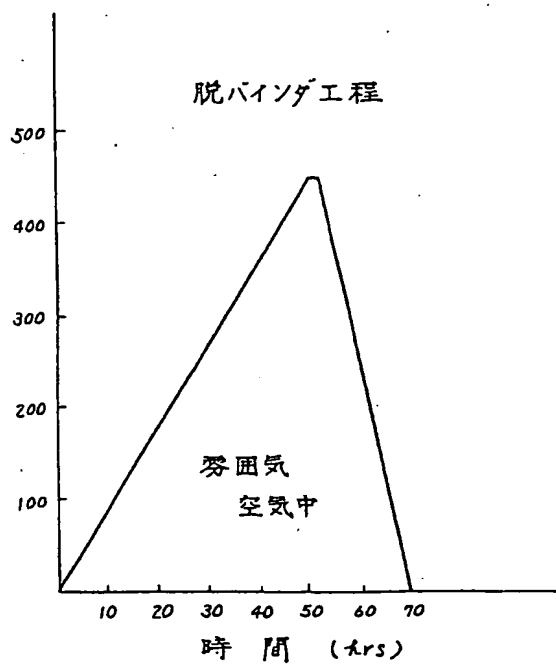
代理人の氏名 弁理士 中尾敏男 ほか1名

1……鉛化合物誘電体材料
2……内部電極

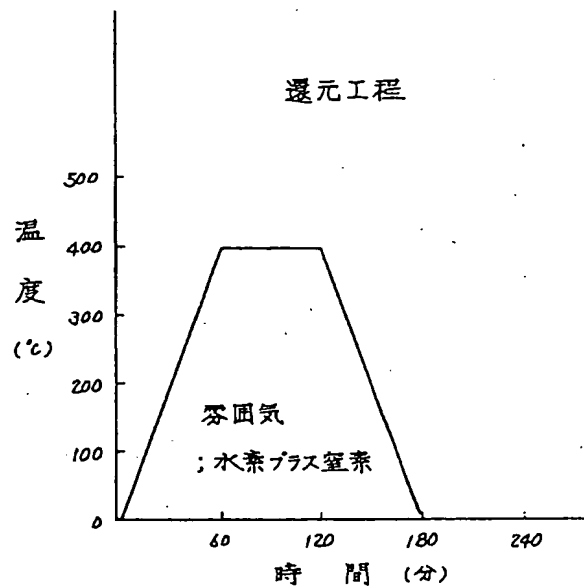
第1図



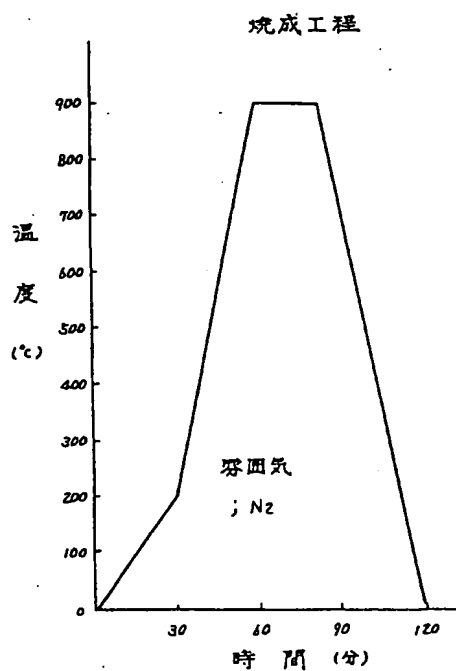
第 2 図



第 3 図



第 4 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)